

T8钢液相等离子体电解渗碳的扩散过程和光谱学分析*

吴杰^{1,2} 张亦凡^{1,2} 金小越^{1,2} 杨璇^{1,2} 陈琳^{1,2} 薛文斌^{1,2}

1. 北京师范大学核科学与技术学院 射线束技术与材料改性教育部重点实验室 北京 100875
2. 北京市辐射中心 北京 100875

摘要 采用阴极液相等离子体电解渗技术实现了T8碳钢表面的快速渗碳。测量了样品内部温度与外加电压的关系,并评估了在不同电压下碳在钢中的扩散过程和等离子体放电的光谱特征。结果表明,T8碳钢在甘油水溶液中经1min渗碳处理后得到20-30 μm 厚的硬化层。在外加电压为360 V电压、样品表面温度约为650℃的条件下,碳的扩散系数为 $6.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$;在外加电压为380 V、样品表面温度约800℃的条件下,碳的扩散系数为 $1.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。气膜放电击穿产生的等离子体处于局部热平衡状态,电子温度为5000-12000 K。等离子体区的瞬时高温为有机物的分解和碳的快速扩散提供了有利条件,碳的扩散系数比同温度下传统固体渗碳提高了一个数量级,扩散激活能也明显降低。

关键词 等离子体电解渗碳, 扩散系数, 发射光谱, 电子温度

分类号 TG156.8

文章编号 1005-3093(2016)09-0655-07

Diffusion Coefficient and Spectroscopy Analysis during Plasma Electrolytic Carburizing on T8 Carbon Steel

WU Jie^{1,2} ZHANG Yifan^{1,2} JIN Xiaoyue^{1,2} YANG Xuan^{1,2} CHEN Lin^{1,2} XUE Wenbin^{1,2**}

1. Key Laboratory for Beam Technology and Materials Modification of Ministry of Education, College of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, Beijing 100875, China
2. Beijing Radiation Center, Beijing 100875, China

*Supported by National Natural Science Foundation of China Nos. 51071031 & 51671032, Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education No.20120003110010.

Manuscript received November 20, 2015, in revised form March 20, 2016.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (010)62207222, E-mail: xuewb@bnu.edu.cn

ABSTRACT Fast carburization of T8 carbon steel was carried out by plasma electrolytic carburizing (PEC) method in glycerol aqueous solution. The dependence of temperature on the applied voltage for the steel sample was measured with a thermocouple, and the influence of the applied voltage on the diffusion process of carbon and the optical emission spectral features of the plasma discharge was investigated. It was found that a hardening layer of 20-30 μm thick formed after 1min discharge in glycerol aqueous solution; by applied voltage 360 V, the surface temperature of the steel was about 650℃ and the diffusion coefficient of carbon was about $6.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; while by applied voltage 380 V, the surface temperature of the steel and the diffusion coefficient of carbon were about 800℃ and $1.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, respectively. In addition, the discharge plasma within the gaseous envelope by the above two voltages was in local thermal equilibrium (LTE) state with temperatures in the range of 5000-12000 K. The transient high temperature promotes the decomposition of electrolyte and the diffusion of carbon. In comparison with the conventional pack cementation process at the same temperature, the diffusion coefficient of carbon was enhanced by an order of magnitude with an obviously reduced activation energy for the PEC process.

KEY WORDS plasma electrolytic carburizing, diffusion coefficient, optical emission spectroscopy, electron temperature

* 国家自然科学基金51071031和51671032, 高等学校博士学科点专项科研基金20120003110010资助项目。

2015年11月20日收到初稿; 2016年3月20日收到修改稿。

本文联系人: 薛文斌, 教授

DOI: 10.11901/1005.3093.2015.349

渗碳是一种常见的钢铁表面强化技术,可大幅提高钢铁材料的表面硬度,改善耐磨性能^[1]。但是传统的渗碳工艺,如固体渗碳^[2],有处理时间长(几个小时)、温度高(1000℃左右)、工件易变性等缺点;离子渗碳则需要真空环境^[3],设备运行和维护的成本较高。近年来,液相等离子体电解渗透技术在一定程度上解决了这些问题。液相等离子体电解渗透技术,是在开放的大气环境下、常温的电解液中进行处理。在液相中在工件表面的等离子体放电可在几分钟内得到具有相当厚度的高硬耐磨、耐蚀的渗层,能在钢铁材料表面实现快速渗碳^[4]、碳氮共渗^[5]、硼碳共渗^[6]或制备复合膜^[7],是一种极有应用潜力的化学热处理技术。Usta等在甘油电解液体系中对纯铁进行了渗碳处理^[8],研究了不同处理温度和处理时间下渗碳层的厚度、显微硬度及力学性能特征。Pang等在乙酰胺和甘油体系中对铸铁进行了碳氮共渗处理^[9],并对处理前后的试样进行了耐腐蚀性能表征。Wang等在硼酸钠和甘油体系中对低碳钢进行硼碳共渗处理^[10],研究了不同放电时间对渗层耐磨损和耐腐蚀性能的影响。这些工作选取的有机溶液能为后续的研究提供借鉴,但很少涉及原子向金属基体的扩散过程以及放电区的等离子体特征等方面的问题。

本文基于液相等离子体电解渗碳技术,以甘油水溶液为电解液在T8碳钢表面快速制备出渗碳层,研究样品内部温度与外加电压的变化关系,选取360 V和380 V两种电压制备出不同厚度的渗碳层,并计算碳原子的扩散系数和激活能。同时,测量渗碳过程中的等离子体发射光谱,评估等离子体放电区的电子浓度和电子温度特征,并讨论等离子体电解渗碳的机理。

1 实验方法

实验用T8钢的名义成分(质量分数,%)为: C: 0.75-0.84, Si: ≤0.35, Mn: ≤0.40, P: ≤0.035, S: ≤0.030, 余量为Fe。用线切割方法从母材上切取尺寸为55 mm×16 mm×1 mm的薄片样品,打磨清洗后待用($R_a \approx 0.1 \mu\text{m}$)。电解液由甘油、去离子水和少量用于增强导电性的氯化钾三部分组成。甘油作为渗碳源,体积分数为80%。实验用单极性脉冲电源为恒压模式,脉冲频率和占空比分别为150 Hz和45%。以不锈钢电解槽作为阳极,T8钢样品作为阴极。渗碳所用负偏压为360 V和380 V,放电持续时间均为1 min。在放电过程中,用光纤光谱仪(AvaSpec-3648)采集放电发出的光信号。将热电偶

插入样品内部以测量样品在处理过程中的温度分布情况,测温处距样品底表面的距离分别为0.2 mm, 0.5 mm, 1 mm和2 mm。图1给出了实验装置的示意图。

渗碳处理结束后,用附带能谱仪的扫描电子显微镜(Hitachi S-4800)观察样品的表面和截面形貌,测量渗层中的碳浓度分布曲线,并结合测量的样品温度计算碳在钢中的扩散系数和扩散激活能。根据采集的发射光谱,计算等离子体放电区的电子浓度和电子温度。

2 结果和讨论

2.1 样品内部温度与外加电压的关系

为了确定渗碳所需的电源参数,将电压从零开始逐渐升高,测量距样品表面0.5 mm处的钢内部温度随电压的变化关系。测量结果如图2所示。在开始阶段,随外加电压的升高样品表面温度升高不明显;到340 V时发生气膜击穿放电,温度迅速升高。当电压高于360 V后,样品温度随外加电压的提高几乎成线性增长。在360 V-420 V范围内对温度-电

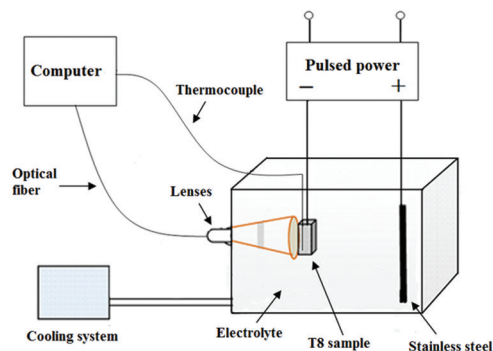


图1 等离子体电解渗碳的实验装置图

Fig.1 Schematic diagram of the apparatus used for PEC process on T8 steel

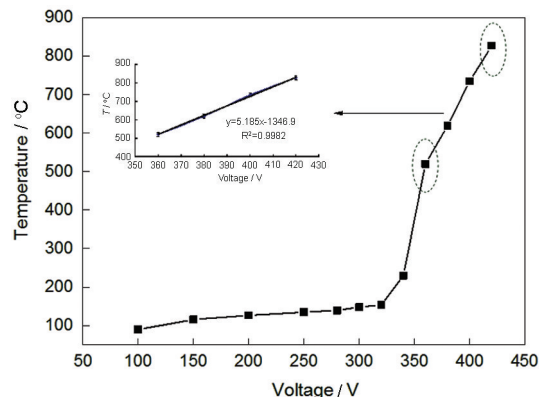


图2 距样品表面0.5 mm处的钢内部温度随电压的变化关系

Fig.2 Dependence of sample temperature on applied voltage at 0.5 mm from top surface

压进行线性回归, 可得回归直线方程 $y=5.185x-1346.9$, 式中温度为 y , 电压为 x , 相关系数 $R^2=0.9982$ 。因此, 在该阶段可调节外加电压得到所需的渗碳温度。360 V 电压下电弧放电变得稳定, 已经达到了渗碳所需的温度条件, 渗碳过程已经开始。选取 360 V 和 380 V 两种电压, 各自维持 1 min 稳定放电, 分析在两种电压下得到的样品的微观形貌以及碳的扩散系数、发射光谱等特征。

2.2 等离子体电解渗碳层的组织结构及碳的扩散系数

图 3 给出了外加电压为 360 V 经过 1 min 等离子体电解渗碳后样品的表面形貌和截面组织图。从图 3a 可见, 在渗碳样品表面有许多沟壑, 这是电解渗碳期间在等离子体刻蚀作用下形成的残留放电通道。从图 3b 可见渗碳层的厚度约 20 μm , 且能观察到针状的组织, 表明碳原子已渗入样品表层。图 4 给出了外加电压为 380 V 经过 1 min 渗碳后样品的表面形貌和截面组织图。由于电压升高后放电变得剧烈, 渗碳期间的等离子体刻蚀作用更加明显, 使样品表面的残留放电通道变长变深(图 4a)。图 4b 表明, 在 380 V 电压下渗碳层的厚度约 30 μm , 且针状组织更加明显, 说明在高电压下碳向钢基体的扩散更快。同时, 在 360 V 和 380 V 下得到的渗碳层的最

大硬度分别为 536 HV 和 574 HV, 约为钢基体硬度 110 HV 的 5 倍。因此, 经等离子体电解渗碳处理后样品的表面硬度得到显著提高, 有利于增强钢铁材料的耐磨损性能。

用能谱仪对两种截面样品进行点成分分析, 结果如图 5 所示。图 5a 表明, 360 V 渗碳样品的表面碳浓度为 15.36%(质量分数, 下同), 碳浓度沿钢基体方向下降很快, 在距表面约 20 μm 处碳含量已经与基体的相同。在图 5b 中, 380 V 渗碳样品的表面碳浓度为 13.25%, 略低于 360 V 样品。其原因是, 在高电压下渗碳温度较高, 碳的扩散较快, 导致碳原子在表面的积累较少。另外, 380 V 渗碳样品沿钢基体方向碳浓度的下降较缓, 距表面相同位置处的碳含量高于 360 V 样品。

钢的渗碳是建立在扩散理论基础上的, 求扩散方程的解是定性定量分析渗碳扩散过程的重要途径。一维扩散的菲克第二定律为

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

其中 D 为碳的扩散系数。由于渗层相对于工件尺寸小得多, 工件可看做无限大。如果渗碳时表面碳浓度近似保持不变, 且将扩散系数看做只随温度变化

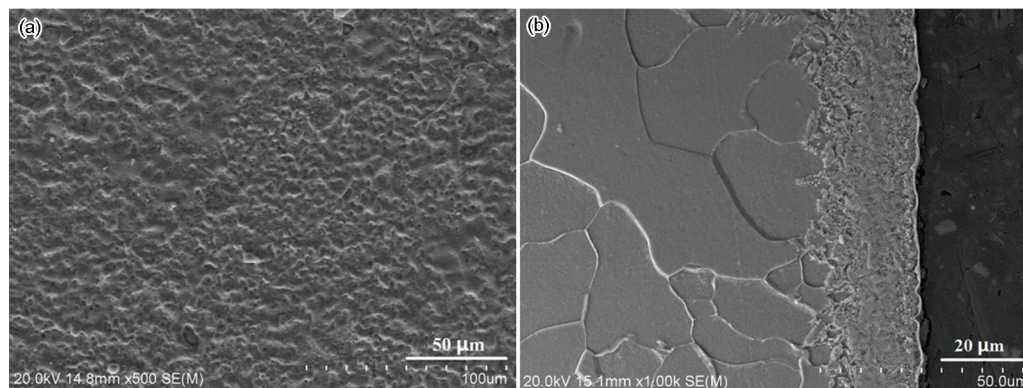


图 3 在 360 V 放电 1 min 后的样品表面和截面图

Fig.3 SEM images of the T8 steel after 1 min PEC treatment at 360 V (a) top surface, (b) cross-section

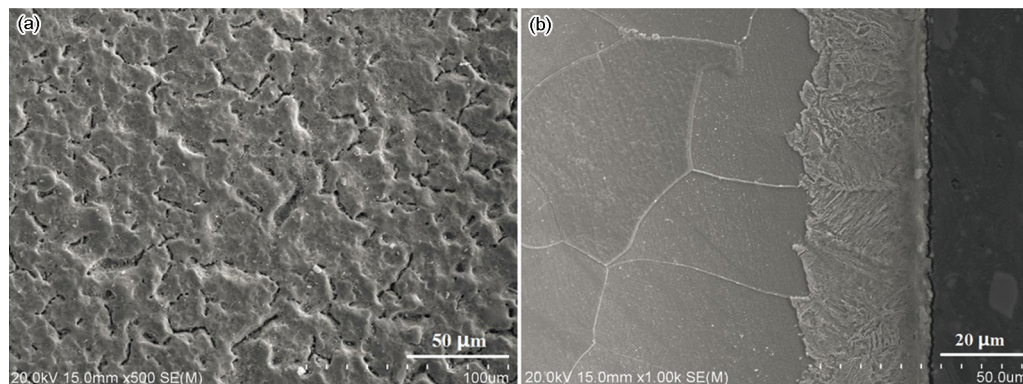


图 4 在 380 V 放电 1 min 后的样品表面和截面图

Fig.4 SEM images of the T8 steel after 1 min PEC treatment at 380 V (a) top surface, (b) cross-section

的常数,那么在确定初始条件和边界条件后可采用误差函数解^[11]。

初始条件:

$$C|_{t=0} = C_0 = 0.8 \quad (2)$$

边界条件:

$$C|x=0 = C_s, C|x=x_{\max} = C_0 = 0.8 \quad (3)$$

式中 C 为渗层含碳量, %; t 为时间, s; x 为空间坐标, μm , 与外法线方向相反, 表面为 0; C_s 为渗层表面碳浓度, C_0 为钢的原始含碳量; x_{\max} 为渗碳层最大深度。此时扩散方程的解为

$$C = C_s + (C_0 - C_s) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (4)$$

根据渗入距离与时间的方根关系 $x = \sqrt{Dt}$, 可得 360 V 渗碳时碳的扩散系数为 $6.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; 380 V 渗碳时, 碳的扩散系数为 $1.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。将计算出扩散系数代入边界条件, 可得在 360 V 和 380 V 两种渗碳电压下扩散方程的解析解:

360V 渗碳:

$$C = 15.36 - 14.56 \operatorname{erf}\left(\frac{x}{10}\right) \quad (4-1)$$

380V 渗碳:

$$C = 13.25 - 12.45 \operatorname{erf}\left(\frac{x}{16}\right) \quad (4-2)$$

根据解析解并对照误差函数值表, 可得出距样品表面 x (单位: μm) 处的碳含量 C (%) 的值。图 6 给出了解析解与实验测量的碳含量分布曲线的对比图, 其中连续曲线为解析解。由图 6 可知, 解析解与实验测量曲线基本吻合, 说明扩散模型及计算的扩散系数是合理的。

另一方面, 为了与传统的渗碳方法相比较, 需要了解渗碳过程中样品的表面温度。由于表面温度难以直接测量, 先用热电偶测量距表面不同位置处的温度, 再通过拟合外推得到样品的表面温度。如图 7 所示, 360 V 和 380 V 渗碳时样品的表面温度分别为 651.8°C 和 793.6°C 。根据扩散的微观理论, 扩散系数与扩散激活能之间关系的经验表达式^[11]为

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (5)$$

式中 D_0 为不随温度变化的常数, 称为频率因子; Q 为扩散激活能。将计算出的扩散系数和样品表面温度带入式 (5) 得出 360 V 和 380 V 渗碳时碳的扩散激活能分别为 125.7 KJ/mol 和 132.8 KJ/mol , 均低于

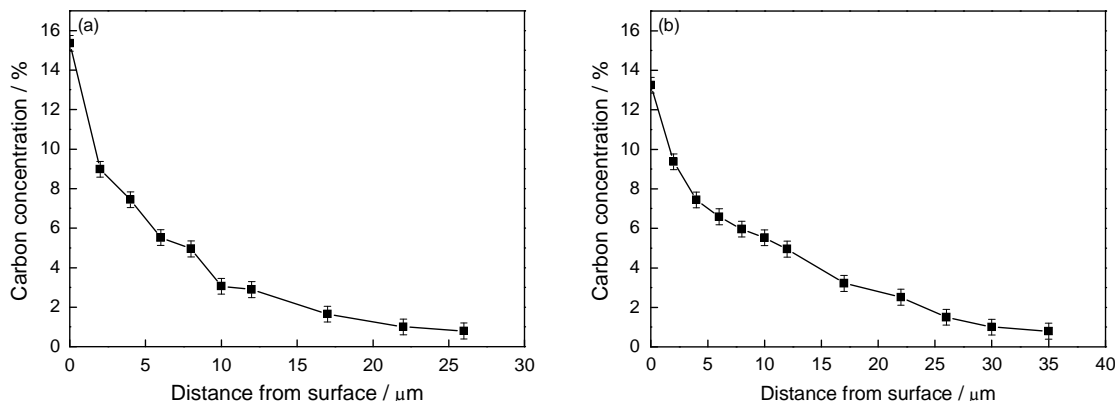


图 5 在不同温度等离子体电解渗碳样品截面的碳浓度分布曲线

Fig.5 Carbon concentration profiles along the cross-sectional steel after PEC treatment (a) 360 V, (b) 380 V

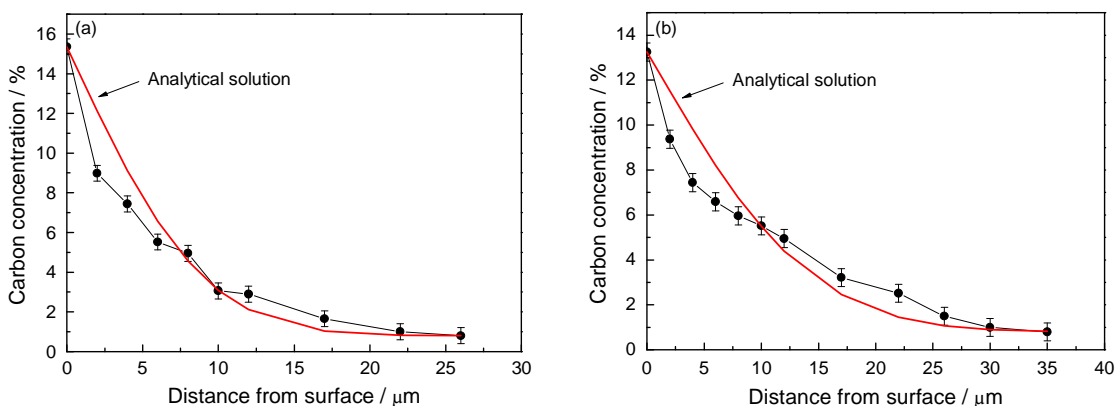


图 6 扩散方程的解析解与实验测量的碳含量分布曲线的对比图

Fig.6 Comparison of analytical solution curves and measured carbon concentration profiles (a) 360 V, (b) 380 V

传统固体渗碳过程中碳在奥氏体中的扩散激活能 $151 \text{ kJ/mol}^{[12]}$ 。同时, 根据式(5)还可计算出传统固体渗碳在 651.8°C 和 793.6°C 时的碳扩散系数, 分别为 $1.32 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $1.81 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 比本文等离子体电解渗碳过程中的碳扩散系数低一个数量级。

2.3 等离子体电解渗碳的发射光谱特征

在液相等离子体电解渗碳过程中, 等离子体放电发出的光谱记录了参与反应的粒子种类。图 8a 给出了 360 V 下等离子体电解渗碳的光发射总谱。可以看出, C、Fe、H、O 四种元素参与了放电区的反应。其中 Fe 元素来自基体, C、H、O 元素来自电解液; C II、Fe II、O II 表示一价电离的离子, H I 表示未电离的原子。在 380 V 下渗碳的光发射总谱(图 8b)与 360 V 的相比, 参与放电的元素种类相同, 但是光信号强度明显增强, 说明 380 V 电解渗碳时的放电强度高于 360 V 。

电子温度是描述等离子体热运动状态的一个重要参量, 利用发射光谱的双谱线法能计算等离子体的电子温度^[13, 14]。根据原子发射光谱理论, 受激原子由高能级向低能级跃迁时其能量将以光的形式辐

射, 产生特定的原子发射光谱。在热力学平衡状态或局域热力学平衡状态下, 同种原子或离子两条发射光谱线的辐射强度比满足

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{A_1 g_1 \lambda_2}{A_2 g_2 \lambda_1} \exp\left(-\frac{E_1 - E_2}{kT_e}\right) \quad (6)$$

式中 I , A , g , λ , E 和 I , A , g , λ , E 分别为两条谱线的发射光谱相对强度、跃迁概率、上能级的统计权重、波长和激发能, T_e 为电子温度, k 为 Boltzmann 常数。因此, 通过实验测定出两条谱线的相对强度, 就可以获得等离子体的电子温度。根据图 8 中的光发射总谱, 选用 Fe II 线计算电子温度, 谱线参数如表 1 所示^[15]。

在计算电子温度之前, 需要确认电解渗碳时放电等离子体所处的状态, 即验证等离子体是否满足热力学平衡或局域热力学平衡条件。只有在满足热力学平衡或局域热力学平衡的情况下, 才能利用式(6)计算电子温度。等离子体状态主要由电子浓度决定^[16], 因此需要计算等离子体放电区的电子浓度。根据斯塔克展宽-Saha 方程诊断原理^[17], 氢原子谱线展宽的半高宽(FWHM)与电子浓度 N_e 之间的关

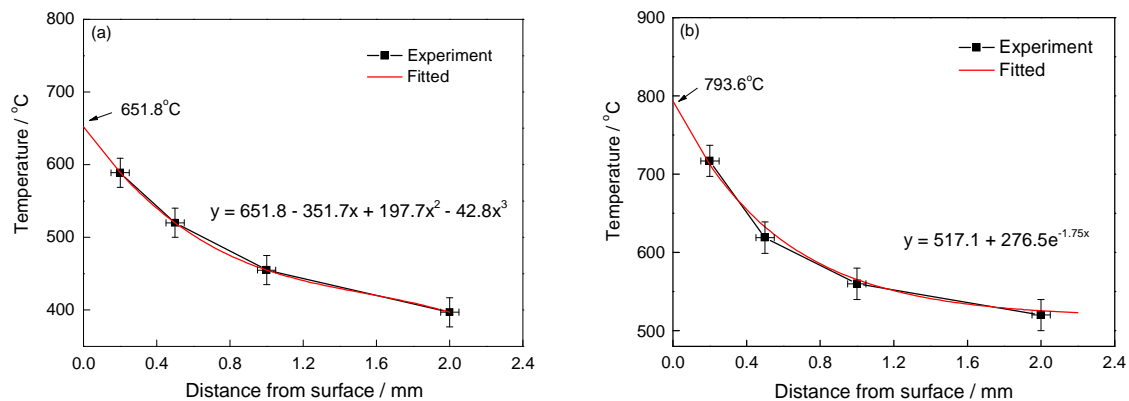


图 7 等离子体电解渗碳过程中 T8 钢样品内部不同位置的温度

Fig.7 Temperature distribution in T8 steel sample during PEC treatment at 360 V (a) and 380 V (b)

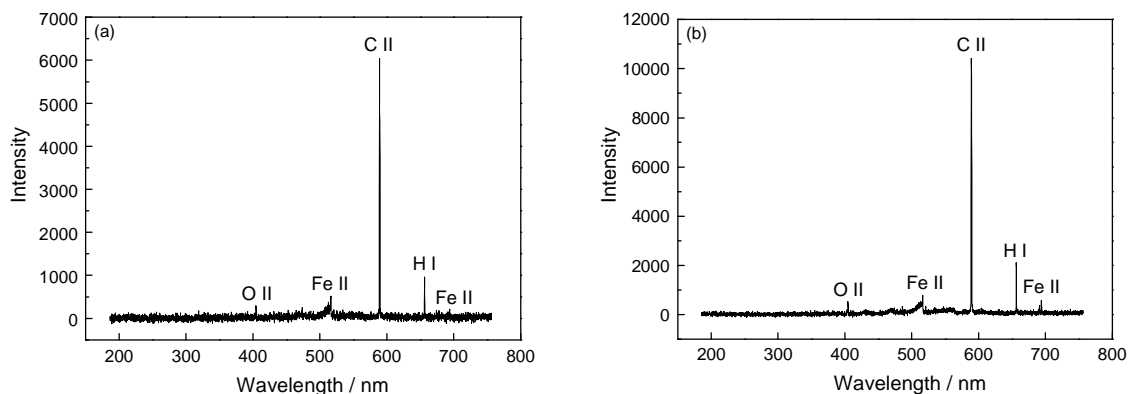


图 8 T8 钢表面等离子体电解渗碳的光发射总谱

Fig.8 Typical emission spectrum of PEC treatment on T8 steel at 360 V (a) and 380 V (b)

系为

$$N_e = C (N_e, T) \Delta\lambda^{3/2} \tag{7}$$

式中 $C(N_e, T)$ 为常数^[17], $\Delta\lambda$ 为氢原子谱线(图 8 中 656.3 nm)的半高宽。计算结果如图 9 所示, 在 360 V 和 380 V 渗碳时等离子体放电区的电子浓度均维持在 $8 \times 10^{22} \text{ m}^{-3} \sim 9 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ 。在两种电压下渗碳时的等离子体电子浓度差别不大, 因为在两种电压的发射光谱中氢原子谱线的半高宽 $\Delta\lambda$ 变化不大, 电子浓度受参数的影响较小。局域热力学平衡状态所需的最小电子浓度为 $4.1 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ ^[18], 因此在两种电压下的放电等离子体均满足式(6)所需的局域热力学平衡条件, 电子温度的计算结果如图 10 所示。360 V 渗碳时等离子体放电区的电子温度维持在 5000-9000 K, 且波动较小, 而 380 V 渗碳时放电区的电子温度波动较大, 最高可达 10000 K 以上。在两种电压下渗碳

时的等离子体电子温度差别较大, 因为电子温度取决于两条 Fe II 谱线的强度比值, 而图 8 中两种电压下渗碳时元素的谱线强度差别较大。与 360 V 渗碳相比, 380 V 渗碳时的平均电子温度较高, 说明放电程度更为剧烈, 这与实验观测的结果一致。等离子体放电区的瞬时高温是维持样品表面高温状态的热量来源。

根据以上实验结果, 甘油溶液中的等离子体电解除渗碳可以概括为气膜放电过程和碳的快速扩散过程。当负偏压施加于 T8 钢样品时, 由于电流的加热作用和阴极还原反应, 样品表面会形成一层包含氢气、水和电解质蒸气的气体膜。随着外加电压的升高这层气膜在临界电压下被击穿, 发生等离子体放电。甘油分子在放电区的瞬时高温作用下被分解成 C、H、O 活性粒子, 其中碳离子在电场加速作用下轰

表1 两条 Fe II 谱线的波长, 跃迁方式, 上能级的统计权重, 激发能和跃迁概率
Table 1 Fe II lines with the wavelength, transition, statistical weights of upper level, excitation energy and transition probabilities

Line	λ / nm	Transition	g_k	Energy / eV	$A_{ki} / 10^7 \text{ s}^{-1}$
Fe II	516.7	$3d^6(^5D_2)4f \rightarrow 3d^6(^5D)4d$	8	2.4	2.82
Fe II	697.6	$3d^6(^5D)5d \rightarrow 3d^6(^5D)5p$	4	1.8	1.92

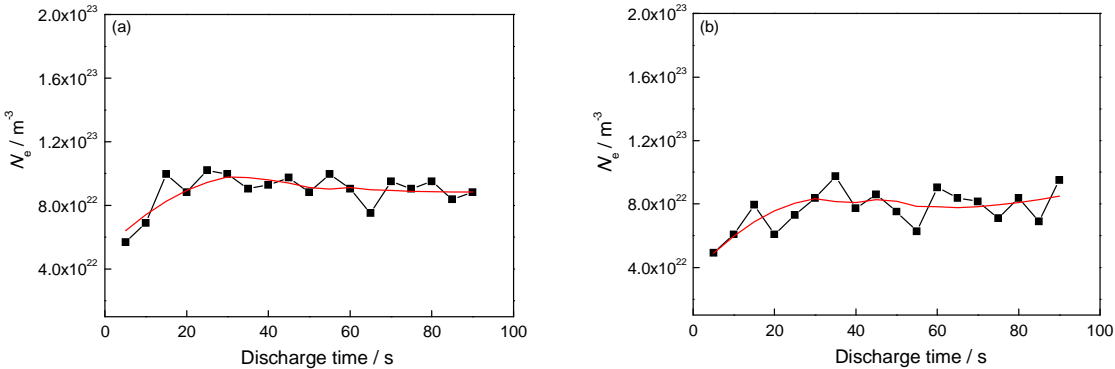


图9 等离子体放电区的电子浓度随放电时间的变化
Fig.9 Electron concentration variation with discharge time at 360 V (a) and 380 V (b)

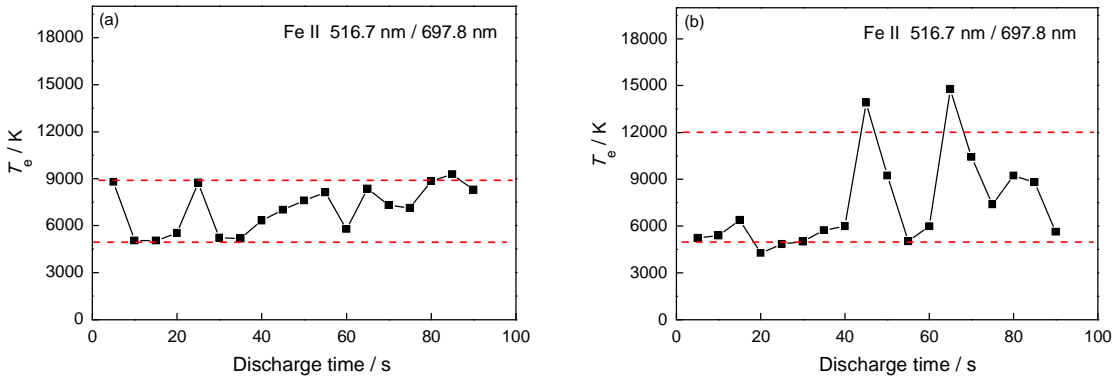


图10 等离子体放电区的电子温度随放电时间的变化
Fig.10 Dependence of electron temperature on discharge time at 360 V (a) and 380 V (b)

chinaXiv:202303.10688v1

击阴极表面, 并快速渗入钢基体中。在电解渗碳过程中, 碳的扩散系数较大的原因可能是等离子体区粒子对钢表面的强烈轰击产生了大量点阵缺陷, 这些缺陷作为易扩散通道加快了碳原子向钢基体的扩散速度。

3 结 论

1. 在甘油水溶液中对 T8 碳钢进行阴极等离子体电解渗碳, 放电 1 min 即可得到 20–30 μm 厚的硬化层。电解渗碳进入稳定放电阶段后样品温度与外加电压近似成直线关系, 调节外加电压可控制渗碳温度。

2. 放电电压为 360 V 和 380 V 时样品表面温度分别为 651.8°C 和 793.6°C, 两种电压下的碳扩散系数均比同温度下的固体渗碳高一个数量级, 同时扩散激活能明显降低。

3. 在等离子体电解渗碳过程中, C、Fe、H、O 四种元素参与了放电区的反应。等离子体放电区的电子浓度维持在 8×10^{22} – $9 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$, 达到了局域热力学平衡状态, 电子温度为 5000 K–12000 K。等离子体放电区的瞬时高温维持了样品表面的高温, 也为有机物的分解和碳的快速扩散提供了有利条件。

参 考 文 献

- 1 LI Zhensheng, YANG Ming'an, *Modern Surface Engineering Techniques* (Beijing, China Machine Press, 2007)p. 252 (卞振生, 杨明安, 现代表面工程技术(北京, 机械工业出版社, 2007)p.252)
- 2 I. Jauhari, S. Rozali, N. Masdek, O. Hiroyuki, Surface properties and activation energy analysis for superplastic carburizing of duplex stainless steel, *Materials Science and Engineering A*, **466**, 230 (2007)
- 3 X. Y. Li, N. Habibi, T. Bell, H. Dong, Microstructural characterisation of a plasma carburised low carbon Co-Cr alloy, *Surface Engineering*, **23**(1), 45(2007)
- 4 XUE Wenbin, JIN Qian, LIU Run, JIN Xiaoyue, DU Jiancheng, Plasma electrolytic carburizing process on stainless steel in glycerin aqueous solution, *Transactions of Materials and Heat Treatment*, **33**(5), 108(2012) (薛文斌, 金 乾, 刘 润, 金小越, 杜建成, 甘油体系中不锈钢表面液相等离子体电解渗碳工艺, 材料热处理学报, **33**(5), 108 (2012))
- 5 D. Shen, Y. Wang, P. Nash, G. Xing, A novel method of surface modification for steel by plasma electrolysis carbonitriding, *Materials Science and Engineering A*, **458**, 240(2007)
- 6 B. Wang, W. Xue, J. Wu, X. Jin, M. Hua, Z. Wu. Characterization of surface hardened layers on Q235 low-carbon steel treated by plasma electrolytic borocarburing, *Journal of Alloys and Compounds*, **578**, 162(2013)
- 7 J. Wu, W. Xue, B. Wang, X. Jin, J. Du, Y. Li, Characterization of carburized layer on T8 steel fabricated by cathodic plasma electrolysis, *Surface & Coating Technology*, **245**, 9(2014)
- 8 F. Çavuşlu, M. Usta, Kinetics and mechanical study of plasma electrolytic carburizing for pure iron, *Applied Surface Science*, **257**, 4014 (2011)
- 9 H. Pang, G. Lv, H. Chen, X. Wang, G. Zhang, S. Yang, Microstructure and corrosion performance of carbonitriding layers on cast iron by plasma electrolytic carbonitriding, *Chinese Physics Letters*, **26** (8), 086805(2009)
- 10 B. Wang, W. Xue, Z. Wu, X. Jin, J. Wu, J. Du, Influence of discharge time on properties of plasma electrolytic borocarbured layers on Q235 low-carbon steel, *Materials Chemistry and Physics*, **168**, 10(2015)
- 11 YU Yongning, *Fundamentals of Materials Science* (Beijing, Higher Education Press, 2006)p. 465 (余永宁, 材料科学基础(北京, 高等教育出版社, 2006)p.465)
- 12 H. Jiménez, M.H. Staia, E.S. Puchi, Mathematical modeling of a carburizing process of a SAE 8620H steel, *Surface & Coating Technology*, **120–121**, 358(1999)
- 13 R. O. Hussein, X. Nie, D. O. Northwood, A spectroscopic and microstructural study of oxide coatings produced on a Ti-6Al-4V alloy by plasma electrolytic oxidation, *Materials Chemistry and Physics*, **134**, 484(2012)
- 14 R. Liu, B. Wang, J. Wu, W. Xue, X. Jin, J. Du, M. Hua, Spectroscopic investigation of plasma electrolytic borocarburing on q235 low-carbon steel, *Applied Surface Science*, **321**, 348(2014)
- 15 http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html
- 16 H. R. Griem, Validity of local thermal equilibrium in plasma spectroscopy, *Physical Review*, **131**(3), 1170 (1963)
- 17 H. R. Griem, *Plasma Spectroscopy*, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1964: 297
- 18 M. D. Klapkiv, H. M. Nykyforchyn, V. M. Posuvailo, Spectral analysis of an electrolytic plasma in the process of synthesis of aluminum oxide, *Materials Science*, **30**(3), 333 (1994)